

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-288325

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl.

B01D 39/20
// C04B 38/00

(21)Application number : 11-086603

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 29.03.1999

(72)Inventor : TAKAHASHI TOMONORI
ISOMURA MANABU
MURASATO MASAHIRO

(30)Priority

Priority number : 11024461 Priority date : 01.02.1999 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF FILTER HAVING CERAMIC POROUS MEMBRANE AS SEPARATION MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make controllable the pore size of a porous membrane regardless of the particle size of aggregate particles.

SOLUTION: The filter containing a ceramic porous membrane as a separation membrane is produced by forming a membrane on the surface of a porous substrate from a membrane forming slurry. In this case, the slurry contains an org. polymer for expanding the gaps between aggregate particles and the pore size of the porous membrane can be controlled on the basis of the wt. ratio of the aggregate particles and org. polymer in the slurry.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-288325

(P2000-288325A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000.10.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 D 0 1 9
// C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 4 G 0 1 9
	3 0 4		3 0 4 Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-86603

(22) 出願日 平成11年3月29日 (1999.3.29)

(31) 優先権主張番号 特願平11-24461

(32) 優先日 平成11年2月1日 (1999.2.1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 高橋 知典

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 磯村 学

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック多孔質膜を分離膜とするフィルタの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 骨材粒子の粒径に拘わらず、多孔質膜の細孔径を制御することができるフィルタの製造方法を提供する。

【解決手段】 多孔質基材の表面に成膜用のスラリーを成膜する工程を備えたセラミック多孔質膜を分離膜とするフィルタの製造方法である。スラリーが骨粒粒子間の空隙を拡大するための有機高分子を含み、かつ、スラリー中における骨材粒子と有機高分子との重量比によって多孔質膜の細孔径を制御する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質基材の表面に、セラミックからなる骨材粒子を含む成膜用のスラリーを成膜する工程、を備えたセラミック多孔質膜を分離膜とするフィルタの製造方法であって、前記スラリーが、骨材粒子間の空隙を拡大するための有機高分子を含んでおり、かつ、前記スラリー中における骨材粒子と前記有機高分子との重量比によって多孔質膜の細孔径を制御することを特徴とするセラミック多孔質膜を分離膜とするフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セラミック多孔質膜（以下、「多孔質膜」という。）を分離膜とするフィルタの製造方法に関し、詳しくは、骨材粒子の粒径に拘わらず多孔質膜の細孔径を制御することができるフィルタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 セラミック多孔質膜を分離膜とするフィルタは、高分子膜を分離膜とするフィルタ等と比較して、物理的強度、耐久性に優れるため信頼性が高いこと、耐食性が高いため酸アルカリ等による洗浄を行っても劣化が少ないこと、更には、濾過能力を決定する細孔径の精密な制御が可能である点において、固液分離用のフィルタ等として有用である。

【0003】 通常、前記のフィルタは、透水量を確保しつつ濾過性能を向上させる観点から、多孔質基材の表面に、当該多孔質基材の細孔に比して更に細孔径が小さいセラミック多孔質膜を形成し、分離膜とした構造のものが汎用される。前記のフィルタは、多孔質基材の表面に、従来公知のスラリー成膜方法、例えばディッピング法等によりセラミックからなる骨材粒子を含むスラリーを成膜した後、当該成膜体を焼成することにより製造することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述のフィルタにおける、多孔質膜の平均細孔径（以下、単に「細孔径」という。）はフィルタの濾過除去能力を決定する非常に重要な因子である。従来、多孔質膜の細孔径（即ち、フィルタの濾過除去能力）の制御は、スラリー中の骨材粒子の粒径を適宜選択することにより行われていた。本発明者らの経験則によれば細孔径は骨材粒子径の $1/2 \sim 1/4$ 程度に制御される。

【0005】 しかしながら、このような制御方法は骨材粒子の粒径により必然的に多孔質膜の細孔径が定まってしまうため、例えば原料として入手できる骨材粒子の粒径が限定されている場合等には多孔質膜の細孔径を制御することができなくなるという問題点がある。本発明は上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、骨材粒子の粒径に拘わら

ず、多孔質膜の細孔径を制御することができるフィルタの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らが上記従来技術の問題点について鋭意検討した結果、成膜用のスラリー中に有機高分子からなる細孔径制御剤を添加し、かつ、骨材粒子との重量比を適宜変化させることにより、多孔質膜の細孔径を制御できることを見出して本発明を完成した。

10 【0007】 即ち、本発明によれば、多孔質基材の表面に、セラミックからなる骨材粒子を含む成膜用のスラリーを成膜する工程、を備えたセラミック多孔質膜を分離膜とするフィルタの製造方法であって、前記スラリーが骨材粒子間の空隙を拡大するための有機高分子を含んでおり、かつ、前記スラリー中における骨材粒子と前記有機高分子との重量比によって、多孔質膜の細孔径を制御することを特徴とするセラミック多孔質膜を分離膜とするフィルタの製造方法が提供される。

【0008】

20 【発明の実施の形態】 本発明のフィルタの製造方法は、成膜用スラリーが骨材粒子間の空隙を拡大するための有機高分子を含んでおり、かつ、前記スラリー中における骨材粒子と前記有機高分子との重量比によって、多孔質膜の細孔径を制御することを特徴とする。本発明によれば、骨材粒子の粒径に拘わらず、多孔質膜の細孔径を制御することが可能となる。

【0009】 以下、本発明のフィルタの製造方法について詳細に説明する。なお、以下の説明においては「細孔径」、「粒径」は各々「平均細孔径」、「平均粒径」を意味するものとする。

30 【0010】 本発明における多孔質基材（以下、「基材」という。）とは、細孔径が $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ の、比較的細孔径が大きい多数の細孔を有する多孔質体をいい、多孔質体の表面に更に細孔径が小さい多孔質膜が形成されているものであっても良い。基材の形状は特に限定されず、板状基材や、円筒体の長手方向に単一の貫通孔が形成されたチューブ状基材、或いは円筒体の長手方向に複数の貫通孔が形成されたレンコン状基材等を用いることができる。

40 【0011】 基材の材質は、多孔質材料である限りにおいて特に限定されず、例えばセラミック、或いは金属のいずれもが使用できる。但し、耐久性を考慮するとセラミックであることが好ましく、具体的にはアルミナ、チタニア、ムライト、ジルコニア、或いはこれらの混合物等を好適に用いることができる。

50 【0012】 本発明における成膜用スラリーとは、焼成により基材表面に分離膜たるセラミック多孔質膜を形成するためのスラリーであって、セラミックからなる骨材粒子を含むものである。本発明における骨材粒子とは、多孔質膜の骨格を形成する粒子であって、 $0.1 \sim$

10 μm 程度の比較的粒径が小さいものをいう。

【0013】 骨材粒子の種類はセラミックである限りにおいて特に限定されず、例えばアルミナ、チタニア、ムライト、ジルコニア、シリカ、スピネル或いはこれらの混合物等を用いることができる。但し、粒径が制御された原料を入手し易く、安定なスラリーを形成でき、かつ、耐食性も高いアルミナを用いることが好ましい。

【0014】 スラリー中の骨材粒子の濃度は、成膜する膜厚、成膜法により異なるが、後述する濾過成膜法の場合は0.5～40重量%に調製することが好ましい。0.5重量%未満では成膜に時間がかかり、40重量%を超えると骨材粒子の凝集が起り、多孔質膜とした際に欠陥を生じ易くなるからである。一方、ディッピング法の場合は濾過成膜法より高濃度のスラリーとしなければ成膜されないため、30～80重量%にする必要がある。

【0015】 なお、スラリー中には、分散性向上のための分散剤、成膜体乾燥時のクラックを防止するためのクラック防止剤等、目的に応じた添加剤を添加しても良い。

【0016】 本発明の製造方法においては、上述の成膜用スラリーを、従来公知の成膜方法、例えばディッピング法等により基材表面に成膜すればよい。但し、ピンホール等の膜欠陥を防止し、厚さが均一で均質な成膜を行うことができ、細孔径分布がシャープな多孔質膜が得られる点において、本出願人が既に開示した濾過成膜法により成膜することが好ましい（特公昭63-66566号公報）。

【0017】 濾過成膜法とは、多孔質基材の細孔内を液体で置換した後、当該多孔質基材のうち分離膜を形成すべき面と分離膜を形成しない面とを気密的に隔離した状態において、前記分離膜を形成すべき面に対し、セラミックからなる骨材粒子を含む成膜用のスラリーを連続的に送液して接触させ、次いで、前記分離膜を形成すべき面側と前記分離膜を形成しない面との間に濾過差圧を付与することにより、多孔質基材表面にスラリーを成膜する方法である。

【0018】 濾過成膜法による成膜では、まず多孔質基材の細孔内の空気を液体で置換せしめる前処理を行う。細孔内に空気が残存していると成膜時にピンホール等の欠陥を生ずる原因となるからである。

【0019】 上述の前処理を施した基材は、分離膜を形成すべき面と分離膜を形成しない面とを気密的に隔離した後、分離膜を形成すべき面に対して成膜用のスラリーを連続的に送液して接触させる。スラリーを連続的に送液することによりスラリー中の骨材粒子が沈降せず均質で均一な厚さの成膜を行うことができるからである。

【0020】 なお、「分離膜を形成すべき面」、「分離膜を形成しない面」とは、基材形状によっても異なるが、平板状の基材であれば表面と裏面、チューブ状基

材、レンコン状基材であれば貫通孔内壁と基材外周面との関係を意味する。

【0021】 更に、濾過成膜法においては、上述のように分離膜を形成すべき面に対して成膜用のスラリーを連続的に送液して接触させた状態で、分離膜を形成すべき面側と分離膜を形成しない面との間に濾過差圧を付与する。

【0022】 具体的には、分離膜を形成しない面側を減圧状態とし、及び／又は分離膜を形成すべき面側を加圧状態とする。濾過差圧が付与されることにより、基材細孔内を置換していた液体が基材の分離膜を形成しない面側から排出される一方、基材の分離膜を形成すべき面にはスラリーが成膜される。

【0023】 上述のような種々の成膜方法により、表面に骨材粒子を含むスラリーが成膜された基材（以下、「成膜体」という。）を得ることができる。当該成膜体は従来公知の焼成方法、例えばトンネル式に加熱炉を用いて1400℃程度の高温で焼成する方法等で焼成することにより、セラミック多孔質膜を分離膜とするフィルタを得ることができる。

【0024】 ところで、上述の成膜方法においては、骨材粒子の粒径を適宜選択することによってしか、所望の細孔径を有する多孔質膜を得ることができなかった。これは、骨材粒子の粒径により骨材粒子間の空隙容積、即ち細孔径が必然的に定まってしまうことによるものと考えられる。

【0025】 そこで、本発明の製造方法においては、成膜用のスラリーに骨材粒子間の空隙を拡大するための有機高分子（以下、「細孔径制御剤」という。）を添加することとした。このような方法によれば、スラリー中の細孔径制御剤が骨材粒子間に入り込み、骨材粒子間の空隙容積を拡大するため、骨材粒子の粒径が同じであっても多孔質膜の細孔径を大きくすることが可能となる。

【0026】 細孔径制御剤は、スラリー成膜時においては骨材粒子間に入り込んで骨材粒子同士を隔離させることに加え、焼成して多孔質膜とした後は多孔質膜や基材の細孔部分を閉塞しない材料、即ち、有機質の高分子であることが必要である。有機高分子のような長鎖状分子は、基材や成膜層内部に留まり易く、骨材粒子間の空隙容積を拡大する効果が大きい点においても好ましい。

【0027】 細孔径制御剤としては、アクリル系樹脂等も使用できるが、多糖類、特にウエランガム、寒天或いはこれらを含む混合物を用いることが好ましい。ウエランガム、寒天等の多糖類は分子同士が絡みあって更に大きな分子のように挙動するため、極少量の添加であっても骨材粒子間の空隙容積を拡大する効果が大きいからである。

【0028】 ウエランガムとは多糖類の1種であって、①2分子のグルコース、2分子のラムノース、及び1分子のグルクロン酸、若しくは②2分子のグルコー

10

20

30

40

50

ス、1分子のラムノース、1分子のマンノース、及び1分子のグルクロン酸、のいずれかを繰り返し単位とする天然の多糖である。

【0029】 また、本発明において「混合物」というときは、ウエランガム又は寒天が1重量%以上含まれる混合物を意味する。なお、ウエランガムや寒天と混合する物質は特に限定されないが、単糖（例えばグルコース）やオリゴ糖のような糖類の他、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂、ポリエチレングリコール等も用いることができる。

【0030】 本発明の製造方法においては、骨材粒子と細孔径制御剤との重量比によって、多孔質膜の細孔径を制御することが可能である。即ち、同じ粒径の骨材粒子であっても、細孔径制御剤の重量比を大きくすれば細孔径はより大きくすることができる。即ち、骨材粒子の粒径に拘わらず、所望の細孔径の多孔質膜を有するフィルタを製造することができる。

【0031】 また、本発明の製造方法によれば、粒径の小さい骨材粒子でも細孔径が大きい多孔質膜を形成することができる。このような多孔質膜は、粒径の大きい骨材粒子を用いて細孔径制御剤を添加せずに形成した多孔質膜と細孔径が同じであっても気孔率は大きくなる。粒径が小さい骨材粒子により形成される多孔質膜は単位面積当たりの細孔数が多いためである。

【0032】 即ち、本発明の製造方法は、濾過除去能力を決定する細孔径は同等であって、かつ、透水量の大きい（即ち、処理能力の高い）フィルタを製造できる点において非常に有用である。

【0033】

【実施例】 以下、本発明の製造方法を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。まず、本実施例で使用した多孔質基材、成膜用スラリー及び、成膜方法、焼成方法について説明する。

【0034】 (1) 多孔質基材

多孔質基材（以下、「基材」という。）は、実施例1では基材Bを、実施例2では基材Cを使用した。なお、濾過成膜法で成膜する場合には、基材を0.1atm以下の真空条件下、3時間以上水中に浸漬し、基材細孔内の空気を水で置換せしめる前処理を行った。

【0035】 ①基材A～材質：アルミナ、形状：円筒チューブ状（外径10mm、内径7mm、長さ1000mm）、平均細孔径：10 μ m（水銀圧入法）。

②基材B～基材Aの貫通孔内壁面にアルミナ多孔質膜を形成したもの。多孔質膜膜厚：150 μ m、多孔質膜平均細孔径：0.8 μ m（エアフロー法）。

③基材C～円筒レンコン状基材の貫通孔内壁面にアルミナ多孔質膜を形成したもの。基材材質：アルミナ、基材形状：円筒レンコン状（外径30mm、長さ1100mm、直径2.5mmの貫通孔を61穴形成）、基材平均

細孔径：10 μ m（水銀圧入法）、多孔質膜膜厚：150 μ m、多孔質膜平均細孔径：0.5 μ m（水銀圧入法）。

【0036】 (2) 成膜用スラリー

成膜用スラリー（以下、「スラリー」という。）は、スラリー中の気泡を除去するための真空脱気処理を行った後、基材に成膜した。

【0037】 (3) 成膜方法

成膜方法としては、ディッピング法又は濾過成膜法を採用した。ディッピング法は、成膜用スラリーに基材を浸漬した後に引き上げることにより、ディップ膜を形成し、110℃雰囲気中で乾燥することにより成膜体とした。濾過成膜法は、図1に示すような真空チャンバ6、貯蔵槽8、スラリーポンプ7、フランジ2、3、配管10等からなる装置により実施した。

【0038】 基材1は、基材1外周面側と貫通孔17内部とが気密的に隔離されるように貫通孔17の両開口端をOリング4、フランジ2、3、ボルト5により固定した後、貯蔵槽8内のスラリー9をスラリーポンプ7により2Kg/cm²の吐出圧で貫通孔17内に30秒間連続的に送液した。なお、基材1に成膜されず貫通孔17内を通過したスラリー9は、配管10を通過して貯蔵槽8に循環される。

【0039】 その後、スラリー9の送液を継続しながら真空チャンバ6内を0.1atm以下の真空条件とし、基材1外周面側と貫通孔17内部との間に1kgf/cm²の濾過差圧を付与することにより、貫通孔17内のスラリーを基材1外周面側から減圧吸引し成膜を行った。この場合における濾過差圧は、圧力計15で示される貫通孔17内のスラリー9の圧力と圧力計16で示される真空チャンバ6内の雰囲気圧力との差圧となる。

【0040】 成膜終了後、貫通孔17内の遊離のスラリーを排出し、0.1atm以下の真空条件で減圧吸引を継続することにより、成膜層及び基材細孔内に含まれる水分を減圧脱水した。更に、110℃雰囲気中で乾燥することにより成膜体とした。

【0041】 (4) 焼成方法

焼成はいずれも大気処理用の電気炉を使用して行った。

【0042】 表中の「寒天製剤」とは、寒天60重量%、残部がグルコースからなる混合物を意味し、「アクリル系樹脂」としては東亜合成（株）製のアロンAS-7503（商品名）を使用した。なお、アロンAS-7503（商品名）はアクアゾル型のアクリル系樹脂であって、ポリエチレングリコール等の水溶性高分子を溶解した水中で、水溶性のアクリル酸系モノマーをグラフト重合させてなるW/W型エマルジョンである。

【0043】 (実施例1) 実施例1では、スラリー中の骨材粒子と細孔径制御剤との重量比による多孔質膜の細孔径制御の効果を検証した。

【0044】 スラリーは細孔径制御剤を溶解した水溶

液に対し、骨材粒子を添加して混合し、表1に記載の成膜用スラリーを調製した。骨材粒子としてはアルミナ粉末を使用した。スラリー中の骨材濃度については、ディッピング法用のスラリーは40重量%、濾過成膜法用のスラリーは3重量%とした。焼成条件は1350℃、1時間とした。

【0045】 形成された多孔質膜の細孔径については*

* ASTM F306記載のエアーフロー法に準拠して測定した。フィルタの透水量については膜間差圧1kgf/cm²、水温25℃における、濾過面積当たりの時間当たり透水量で評価した。その結果を表1、図2及び図3に示す。

【0046】

【表1】

	成膜用スラリー組成			成膜方法	フィルタ特性評価		
	骨材 粒径	制御剤 種類	制御剤/ 骨材比		多孔質膜 平均 孔径	最大 孔径	フィルタ 透水量
単位	μm		wt/wt%		μm	μm	m ³ /m ² /日
比1-1	0.4	—	—	濾過	0.090	1.5	13
実1-1	0.4	寒天製剤	1.3	濾過	0.110	1.0	17
実1-3	0.4	寒天製剤	4.0	濾過	0.142	1.0	20
実1-5	0.4	寒天製剤	10.0	濾過	0.150	1.1	22
実1-2	0.4	寒天製剤	1.3	ディッピング	0.111	1.5	18
実1-4	0.4	寒天製剤	4.0	ディッピング	0.143	1.7	21
比1-2	0.7	—	—	濾過	0.148	1.8	16
実1-11	0.7	寒天製剤	3.0	濾過	0.174	1.1	18
実1-6	0.7	寒天製剤	6.7	濾過	0.174	1.1	21
実1-7	0.7	寒天製剤	13.3	濾過	0.182	1.0	22
実1-8	0.7	アクリル樹脂	40.0	濾過	0.200	1.1	23
実1-9	0.4	ウエランガム	5.0	濾過	0.131	1.0	20
実1-10	0.5	ウエランガム	4.0	濾過	0.131	1.0	18
比1-3	0.5	—	—	濾過	0.110	1.6	16

【0047】 (結果) 表1に示すように、粒径0.4μmの骨材粒子を用い、細孔径制御剤を添加しないスラリーを濾過成膜法により成膜した場合には、細孔径0.090μmの多孔質膜が形成される(比較例1-1)。

【0048】 これに対し、細孔径制御剤を添加すると多孔質膜の細孔径を拡大することができ、骨材粒子に対する細孔径制御剤の重量比により多孔質膜の細孔径を制御することができた(実施例1-1、1-3、1-5)。また、多孔質膜の細孔径が大きくなったことに伴ってフィルタの透水量も増加した。

【0049】 ディッピング法でも濾過成膜法と同様に、骨材粒子に対する細孔径制御剤の重量比により多孔質膜の細孔径を制御することができ、当該細孔径に伴ってフィルタの透水量も増加させることができた(実施例1-2、1-4)。但し、平均細孔径は同等であるもの

の濾過成膜法で得られた多孔質膜の方が最大細孔径が小さくなっており、ディッピング法と比較して細孔径分布がシャープな膜を得ることができた。

【0050】 骨材粒子の粒径を0.7μmとした場合でも、0.4μmの場合と同様に、骨材粒子に対する細孔径制御剤の重量比により多孔質膜の細孔径を制御することができ、フィルタの透水量も増加した(実施例1-6～1-8)。即ち、骨材粒子の粒径が同じである限り、骨材粒子に対する細孔径制御剤の重量比と多孔質膜の平均細孔径(図2のグラフ)、当該平均細孔径とフィルタの透水量(図3のグラフ)との間には一定の相関が認められた。

【0051】 細孔径制御剤としては寒天製剤(実施例1-1～1-5)の他、アクリル系樹脂(実施例1-8)、ウエランガム(実施例1-9～1-10)を用い

ても同様の効果を得ることができた。但し、アクリル系樹脂の場合には寒天製剤と比較して骨材粒子に対する細孔径制御剤の重量比を大きくしなければ同様の効果を得られなかった。即ち、細孔径制御剤がウエランガム、寒天製剤である場合は、細孔径制御剤の添加量が少なくて済む点において良好な結果を得た。

【0052】 また、実施例1-9と1-10は、骨材粒径が異なる場合において骨材粒子に対する細孔径制御剤の重量比を変えることにより、細孔径が等しくなるように制御した例であるが、骨材粒径の小さい実施例1-9の方が透水量が高かった。これは、細孔径が同じであっても気孔率が大きいことによるものであると推定された。

【0053】 (実施例2) 本発明の製造方法は、本出願人が特開平10-236887号公報で既に開示した低温焼成法にも適用することが可能である。低温焼成法とは、成膜用スラリー中にチタニア、ジルコニア等のセラミック微粉末やセラミックゾル粒子、或いはオキシ塩化ジルコニウム、四塩化チタン等の熱処理によりセラミックに変換される化合物等の結合材を添加することにより、骨材粒子同士がネックを形成しない300~700℃の低温条件で焼成する方法をいう。

【0054】 実施例2では、低温焼成用スラリーにおいて細孔径制御剤の濃度による細孔径制御の効果について検証した。骨材粒子は粒径0.3 μ mのアルミナ粉末、細孔径制御剤のアクリル系樹脂としてはアロンAS-7503 (商品名: 東亜合成(株)製)を使用した。

【0055】 結合材としては、粒径30nmのチタニアゾル粒子を使用した。チタニアゾル粒子は、チタンイ*

* ソプロポキシドを加水分解し、チタニア濃度を15重量%、pHを約1とした水溶液の状態で使用した。ゾル粒子の粒径は、透過型電子顕微鏡により、各ゾル粒子の最大、最小直径の平均値を当該粒子の粒径とし、さらに100個のゾル粒子について当該粒径の平均値を採り、ゾル粒子の粒径とした。

【0056】 スラリーは以下の手順に従って調製した。まず、15重量%チタニアゾル水溶液に対し、0.1~1重量%アクリル系樹脂水溶液を滴下した混合液と、アルミナ粉末の固形分濃度を50重量%として水に懸濁したアルミナスラリーを60重量%硝酸でpHを2に調製したものを別途作製した。前記混合液に対し、前記アルミナスラリーを滴下混合し、スターラーで1時間混合して、表2に記載の成膜用スラリーを調製した。当該スラリーの骨材濃度は全て3重量%とした。

【0057】 上述のように調製された成膜用スラリーを濾過成膜法により既述の基材Cに成膜して成膜体とし、600℃で4時間焼成することによりフィルタを得た。多孔質膜の膜厚は、走査型電子顕微鏡を用いて多孔質膜の断面を膜長50 μ m分を1視野となるように100視野について写真撮影し、当該100視野で測定した膜厚の平均値を膜厚として表記した。

【0058】 この他、細孔径分布はASTM F306記載のエアーフロー法に基づいて測定し、透水量は膜間差圧1Kg/cm²、温度25℃における、ろ過面積当たりの時間当たり透水量で評価した。その結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

	成膜用スラリー組成				フィルタ特性評価		
	骨材 粒径	骨材 濃度	結合材 濃度	制御剤/ 骨材比	多孔質膜 膜厚	平均 孔径	フィルタ 透水量
単位	μ m	wt%	wt%	wt/wt%	μ m	μ m	m ³ /m ² /日
実2-1	0.3	3	0.6	0.3	15	0.11	11
実2-2	0.3	3	0.6	1.3	15	0.11	14
実2-3	0.3	3	0.6	4.0	15	0.14	20
実2-4	0.3	3	0.6	33.3	15	0.16	21

【0060】 (結果) 表2に示すように、低温焼成法においても、骨材粒子に対する細孔径制御剤の重量比を高くすることにより形成される多孔質膜の平均細孔径を拡大することができた。この結果、多孔質膜の気孔率も高まり、フィルタの透水量が増加した。

【0061】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、骨材粒子の粒径に拘わらず、所望の細孔径を有する多孔質膜を形成することが可能となる。本発明の製造方法は、濾過除去能力を決定する細孔径は同等であって、かつ、透水量の大きい(即ち、処理能力の高い)フィルタを製造できる点において非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 濾過成膜法に使用する装置の例を示す概略図である。

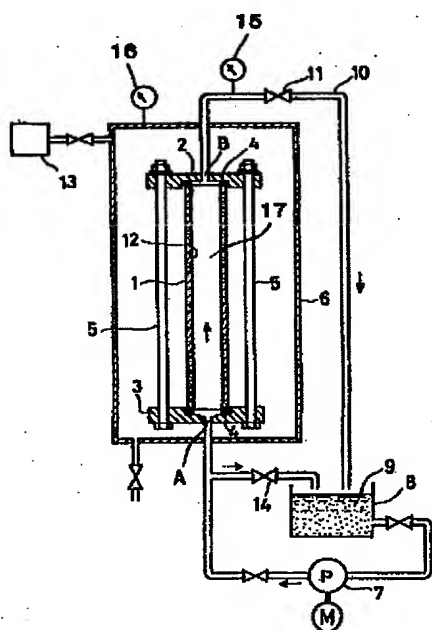
【図2】 細孔径制御剤の添加量と多孔質膜の平均細孔径との関係を示すグラフである。

【図3】 多孔質膜の平均細孔径とフィルタの透水量との関係を示すグラフである。

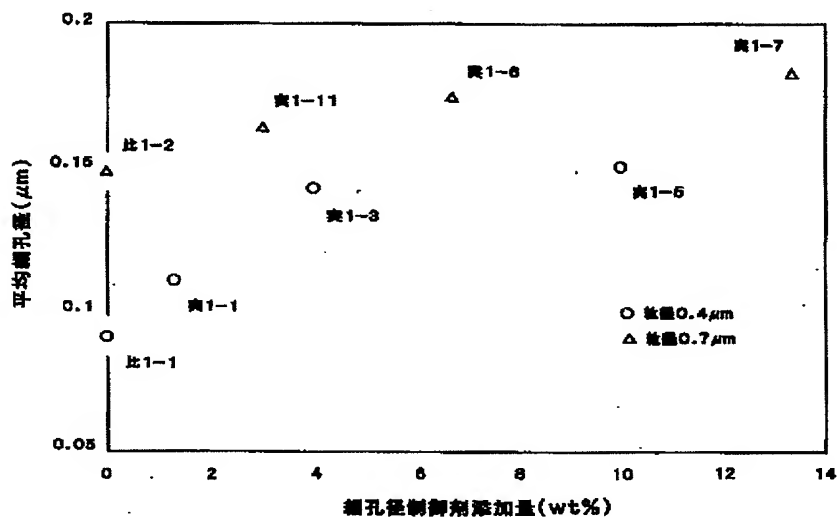
* 【符号の説明】

1…多孔質基材、2, 3…フランジ、4…Oリング、5…ボルト、6…真空チャンバ、7…スラリーポンプ、8…貯蔵槽、9…成膜用スラリー、10…配管、11, 14…バルブ、12…多孔質基材の貫通孔内壁、13…真空ポンプ、15, 16…圧力計、17…貫通孔、A…供給口、B…排出口。

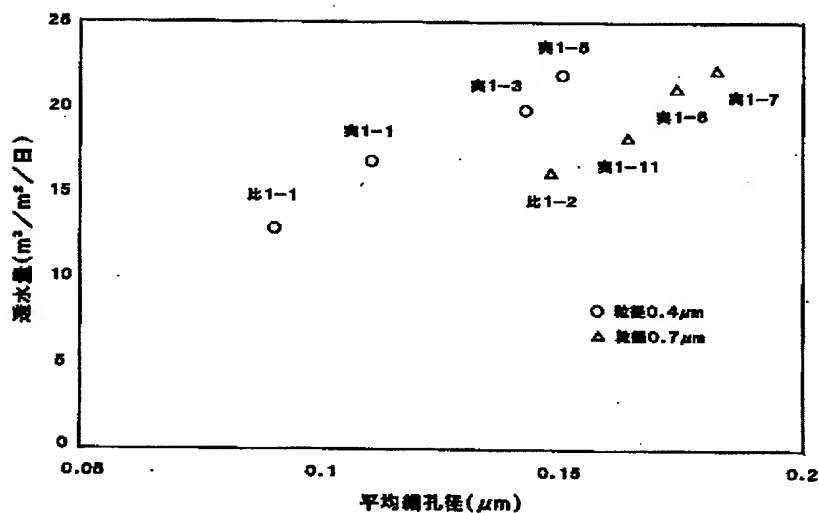
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 村里 真寛
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

Fターム(参考) 4D019 AA03 BA05 BB08 BD01 CB06
4G019 FA11 GA02